Kohlenhydrate/Zucker

Kohlenhydrate in engeren Sinn folgen der allgemeinen Summenformel $C_n(H_2O)_n$. Daher stammt auch der historisch bedingte Name „Kohlenhydrat – Hydrate des Kohlenstoffs“.
Der Begriff „Kohlenhydrat“ und „Zucker“ werden oft gleichberechtigt bei physiologischen Prozessen im Körper und aus chemischer Sicht benutzt.

Eine systematische Nomenklatur ist bei Zuckern ungebräuchlich, alle Zucker besitzen Trivialnamen. Die charakteristische Endung eines Zucker lautet „ose“, z.B. Glucose.

Aus chemischer Sicht sind Zucker Polyhydroxycarbonyl-Verbindungen. Die Untergliederung erfolgt nach:

1) Art der Carbonylgruppe: liegt ein Aldehyd vor, spricht man von einer „Aldose“
liegt eine Ketogruppe vor, spricht man von einer „Ketose“

2) Anzahl der C-Atome: 3 C-Atome → Triose (genauer Aldotriose oder Ketotriose)
4 C-Atome → Tetrose (Aldotetrose oder Ketotetrose)
5 C-Atome → Pentose (Aldopentose oder Ketopentose)
6 C-Atome → Hexose (Aldohexose oder Ketohexose)

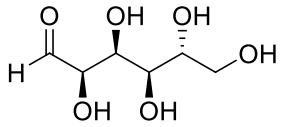
3) Ringgröße der cyclischen Formen: 5-Ring → Furanose
6-Ring → Pyranose

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Kohlenhydrate/Zucker

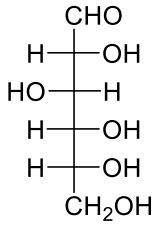
<u>zeichnerische Darstellung von Zuckern:</u> Die Darstellung offenkettiger Zucker in der Zickzack-Projektion ist nicht gebräuchlich. Es wird meist die von Emil Fischer eingeführte Fischer-Projektion genutzt.

Bsp. Glucose: Die Summenformel lautet $C_6H_{12}O_6$.



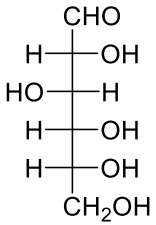
D-Glucose in der Zickzack-Projektion

(ungebräuchlich)



Darstellung von D-Glucose in der Fischer-Projektion

generelles zur Fischer-Projektion:



1) Die längste Kohlenstoff-Kette wird vertikal gezeichnet, wobei die am höchsten oxidierte funktionelle Gruppe (hier der Aldehyd) am oberen Ende steht.

2) Die entlang der Kohlenstoff-Kette befindlichen C-Atome werden nicht eingezeichnet, sondern nur die 4 davon ausgehenden Bindungen im 90°-Winkel.

3) Horizontale Bindungen zeigen definitionsgemäß nach vorn in den Raum, vertikale Bindungen nach hinten in den Raum.

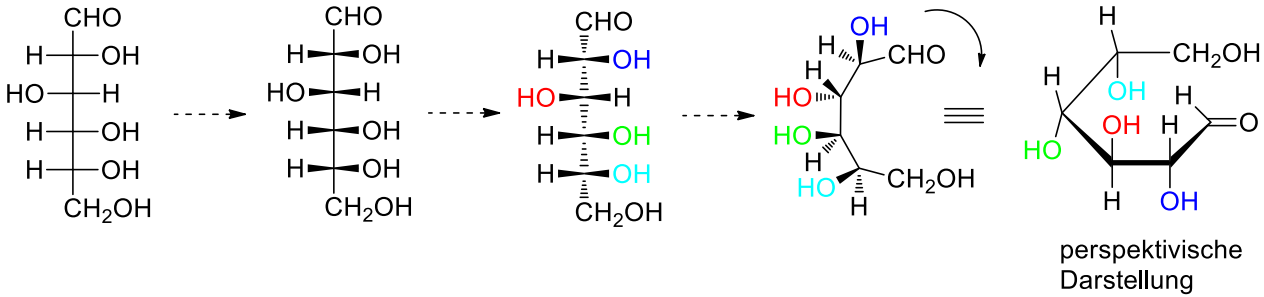
Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Kohlenhydrate/Zucker

Besonderheiten der Fischer-Projektion:

Ein Drehen der Formel um 90° führt zu vollkommen anderen Stereoisomeren, da nun andere Bindungen nach vorn bzw. nach hinten in den Raum zeigen (obwohl in der Fischer-Projektion keine Keilstriche enthalten sind, beinhaltet sie eine räumliche Information: definitionsgemäß zeigen alle horizontalen Bindungen nach vorn). Daher ist ein Drehen der Formel oder Abwinkeln der C-Kette unbedingt zu vermeiden.

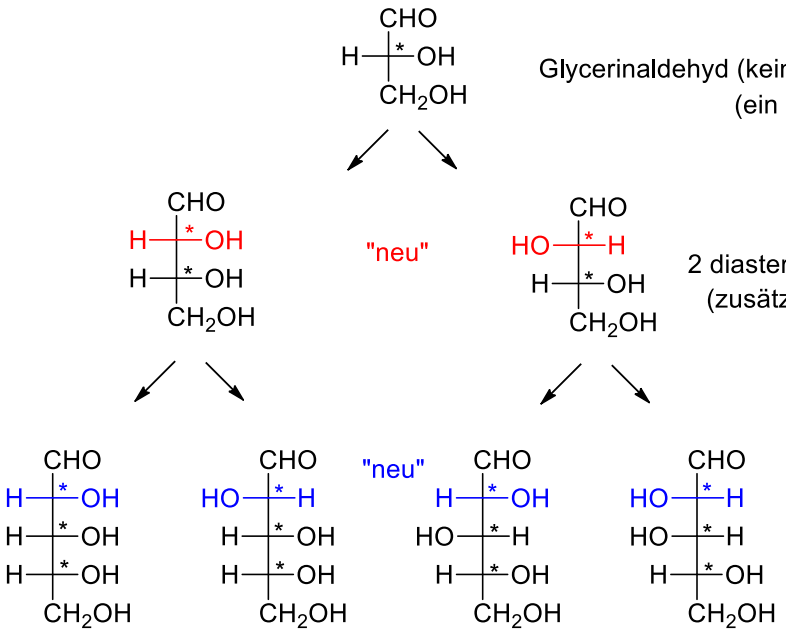
Da bei der vertikalen Anordnung der C-Kette von jedem C-Atom aus gesehen die beiden Bindungen zu benachbarten C-Atomen nach hinten in den Raum zeigen, zeigt die C-Kette in einer perspektivischen Darstellung eine fortwährend gekrümmte Form (keine Zickzack-Anordnung).



Kohlenhydrate/Zucker

der „Stammbaum“ der Zucker:

Die Stammverbindung der Aldosen ist Glycerinaldehyd (3 C-Atome). Von diesem leiten sich formal durch Einschub weiterer CHOH-Einheiten die Aldotetrosen, Aldopentosen etc. ab.



Für jedes organische Molekül gilt, dass die Anzahl der möglichen Stereoisomeren 2^n beträgt (n = Anzahl der C*).

Bei Aldohexosen (4 chirale C-Atome, n = 4) existieren bereits 16 Stereoisomere, und zwar 8 Diastereomere und zu jedem Diastereomer das entsprechende Enantiomer (Spiegelbild).

Die Fischer-Nomenklatur systematisiert diese riesige Anzahl an Stereoisomeren sehr stark.

Pro eingefügtem chiralen C-Atom entsteht ein neues Paar Diastereomere. Insgesamt existieren 2^n-Stereoisomere (n = Anzahl der Chiralitätszentren).

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Kohlenhydrate/Zucker

Fischer-Nomenklatur:

- Auf die Angabe der Konfiguration jedes Chiralitätszentrums wird verzichtet.
- Jeder diastereomere Zucker besitzt einen eigenen Trivialnamen (Glucose, Mannose etc.).
- Die Unterscheidung der Enantiomeren erfolgt nach dem D/L-System.

Entwicklung des D/L-Systems:

Um 1900 wusste man bereits über die Bild-Spiegelbild-Verwandtschaft von Enantiomeren Bescheid. Die eindeutige Zuordnung der Konfiguration des Chiralitätszentrums war jedoch aufgrund fehlender technischer Möglichkeiten nicht möglich (mithilfe anomaler Röntgenbeugung seit 1951 möglich).

Von Glycerinaldehyd waren die beiden Enantiomere bekannt, (+)-Glycerinaldehyd und (-)-Glycerinaldehyd, über die absolute Konfiguration konnten keine Aussagen getroffen werden.

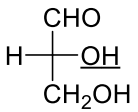
Von E. Fischer stammt die willkürliche Festlegung, dass (+)-Glycerinaldehyd eine D-Konfiguration besitzt. Diese Zuordnung hat sich später als korrekt erwiesen, obwohl sie rein zufällig erfolgte.

Kohlenhydrate/Zucker

D/L-Nomenklatur:

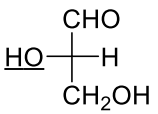
Von Glycerinaldehyd exisitieren 2 Enantiomere.

Fischer-Nomenklatur, D/L-System:



D-Glycerinaldehyd

OH steht rechts

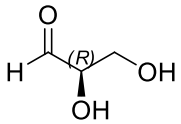


L-Glycerinaldehyd

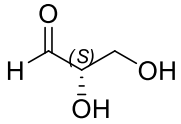
OH steht links

Über die Zuordnung der D- oder L-Konfiguration entscheidet die Stellung der Hydroxygruppe. Steht diese rechts der C-Kette, so besitzt das Chiralitätszentrum eine D-Konfiguration (rechts lat. *dexter*). Steht die Hydroxygruppe links, ist es L-konfiguriert (links lat. *laevus*).

CIP-Nomenklatur:



(*R*)-Glycerinaldehyd



(*S*)-Glycerinaldehyd

Wichtig: Die Beschreibung der Konfiguration mit D/L bzw. (*R*)/(*S*) beruht auf verschiedenen Voraussetzungen (nicht verwechseln).

In diesem Fall sind D-Glycerinaldehyd und (*R*)-Glycerinaldehyd identisch, es besteht jedoch keine allgemeine Korrelation zwischen D und (*R*) bzw. L und (*S*).

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Kohlenhydrate/Zucker

Unterschiede zwischen D/L-Nomenklatur und (*R*/*S*)-System:

Bei der Fischer-Nomenklatur werden viele willkürliche Annahmen gemacht:

1) die am höchsten oxidierte funktionelle Gruppe steht am vertikalen Ende der C-Kette oben (die Art und Weise des Zeichnens der Strukturformel ist wichtig und darf nicht verändert werden), die räumliche Ausrichtung der 4 Bindungen eines jeden C-Atoms wird nicht durch Keilstriche angezeigt , sondern ist streng definiert
2) für die Festlegung der Konfiguration sind nur OH-Gruppen (bzw. später bei Aminosäuren NH_2-Gruppen) entscheidend
3) die Art (Priorität) der anderen Substituenten spielt keine Rolle

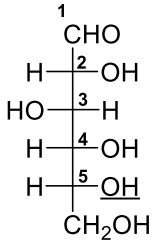
Das CIP-System ist universell anwendbar. Die Rangfolge der Substituenten wird eindeutig durch deren Prioritäten bestimmt (Ordnungszahlen). Die räumliche Anordnung wird durch Keilstriche eindeutig angegeben, die räumliche Ausrichtung der Strukturformel ist beliebig wählbar.
Es ist nur wichtig zu wissen, dass bei der Bestimmung von (*R*/*S*) der Substituent mit der geringsten Priorität nach hinten zeigen muss.

Es besteht kein direkter Rückschluss von (*R*/*S*) auf D/L bzw. umgekehrt.

Kohlenhydrate/Zucker

Nomenklatur von Zuckern:

1) Das Stellungsmuster der Hydroxygruppen (das konkrete Diastereomer) wird durch den Trivialnamen festgelegt.
2) Die Unterscheidung der Enantiomere erfolgt anhand der D/L-Nomenklatur.

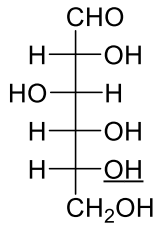


D-Glucose

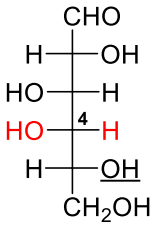
Für die Einordnung in die D- oder L-Reihe ist nur die Stellung der Hydroxygruppe des am weitesten vom höchstoxidierten Zentrum entfernten Chiralitätszentrums (hier C-5) entscheidend.
Die relative Stellung der 3 anderen OH-Gruppen (und damit das konkrete Diastereomer) wird durch den Trivialnamen ausgedrückt.

Wichtig: Alle bedeutenden natürlichen Zucker sind D-konfiguriert!

Bsp.:



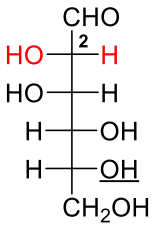
D-Glucose



D-Galactose

Nur die Lage der OH-Gruppe an C-4 ist anders:
Es liegt ein Diastereomer vor (Galactose).

Die OH-Gruppe an C-5 steht ebenfalls rechts, damit ist diese Galactose eine D-Galactose.



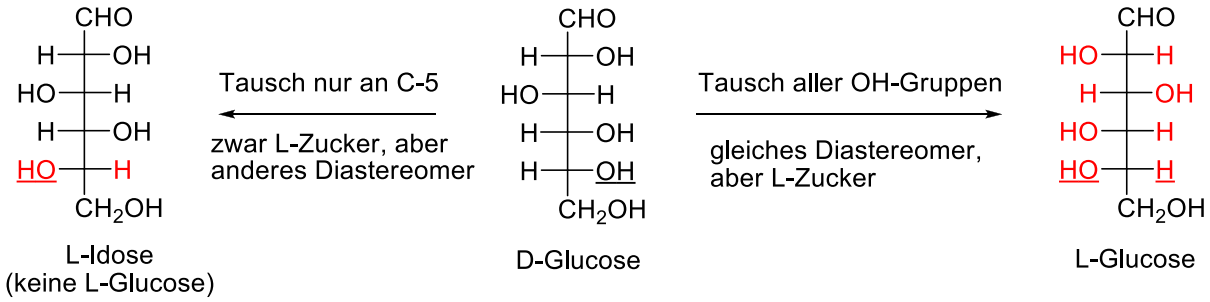
D-Mannose

D-Glucose und D-Mannose unterscheiden sich nur in der Stellung der OH-Gruppe an C-Atom 2.

Kohlenhydrate/Zucker

Enantiomere von Zuckern:

Solange nur die Stellung einer Hydroxygruppe verändert wird, entstehen nur neue Diastereomere. Zur zeichnerischen Darstellung enantiomerer Zucker müssen die Positionen aller Hydroxygruppen an Chiralitätszentren getauscht werden.

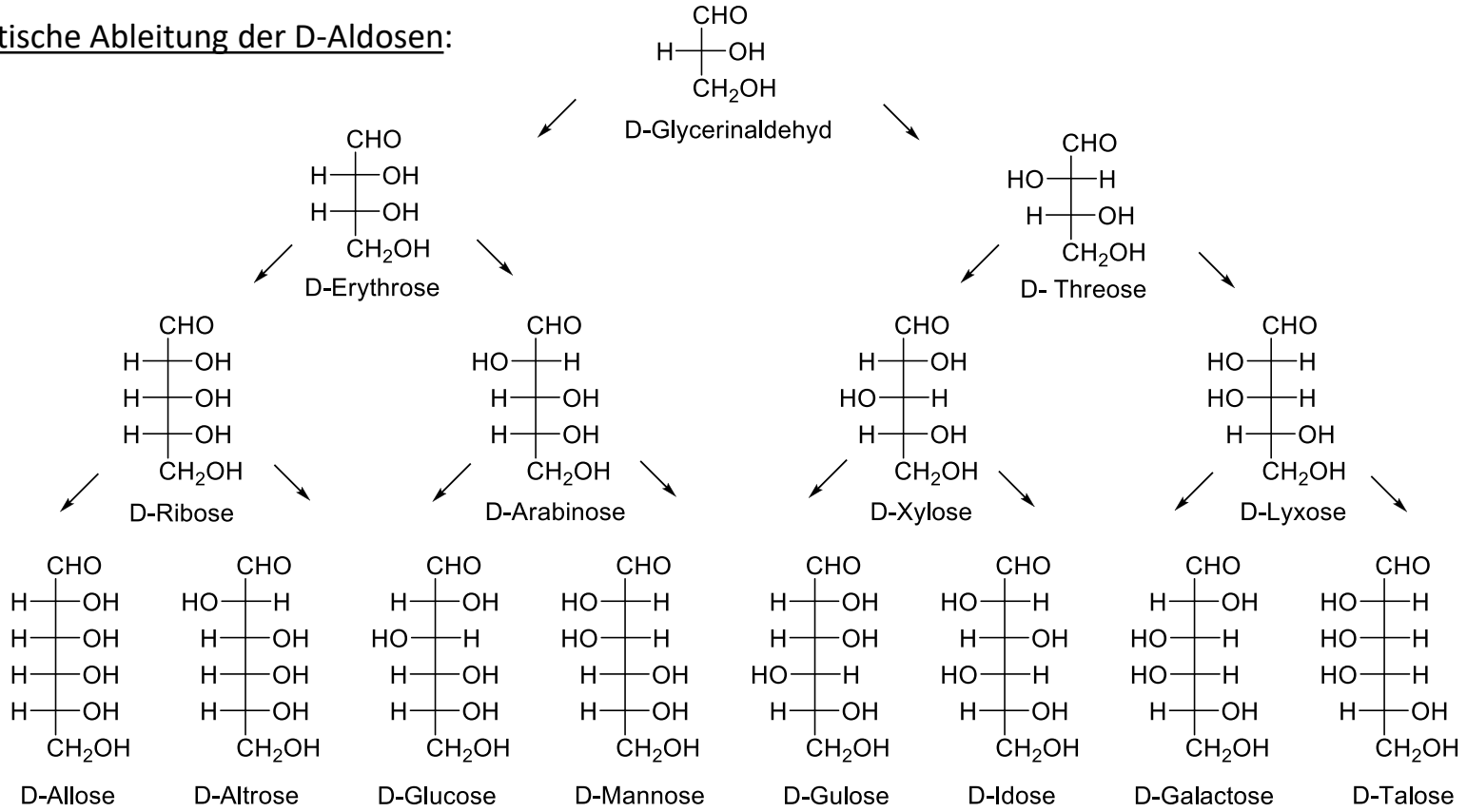


Diastereomere, die sich nur in der Konfiguration an einem Chiralitätszentrum unterscheiden, werden auch Epimere genannt. So ist Galactose das C-4 Epimer von Glucose und Mannose das C-2 Epimer von Glucose.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Kohlenhydrate/Zucker

systematische Ableitung der D-Aldosen:

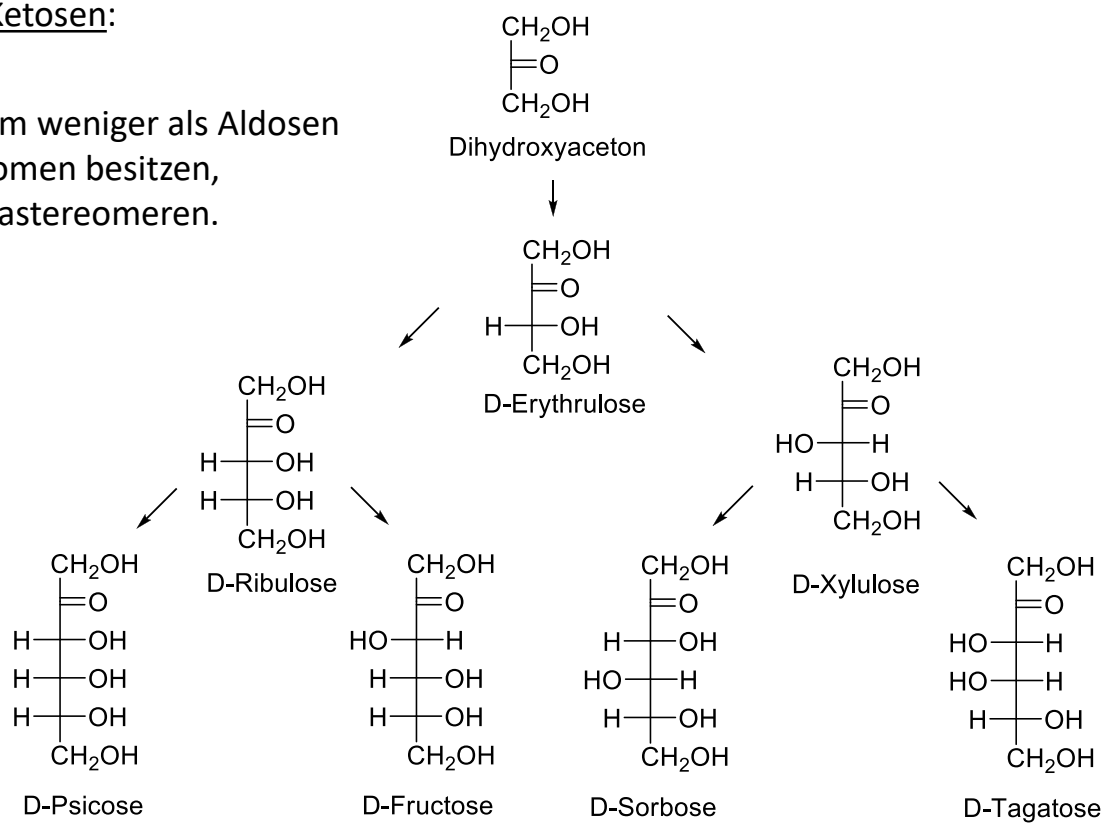


Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Kohlenhydrate/Zucker

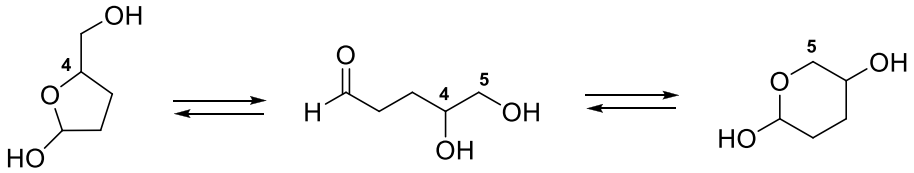
<u>systematische Ableitung der D-Ketosen</u>:

Da Ketosen ein Chiralitätszentrum weniger als Aldosen mit der gleichen Anzahl an C-Atomen besitzen, verringert sich die Anzahl der Diastereomeren.



Kohlenhydrate/Zucker

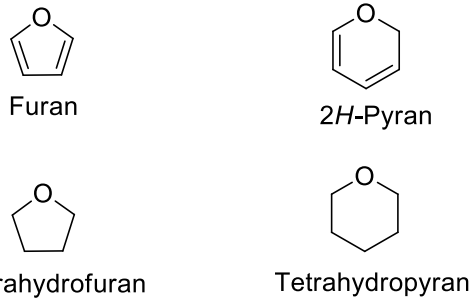
Halbacetalbildung: Aldehyde und Ketone mit einer Hydroxygruppe in 4- oder 5-Position bilden leicht cyclische Halbacetale.



5-Ring-Halbacetal 6-Ring-Halbacetal

Bei Zuckern werden die 5-Ring-Halbacetale als Furanosen bezeichnet, die 6-Ring-Halbacetale als Pyranosen.

Namensgebend sind die entsprechenden Heterocyclen Furan und Pyran bzw. deren gesättigte Formen, Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran.

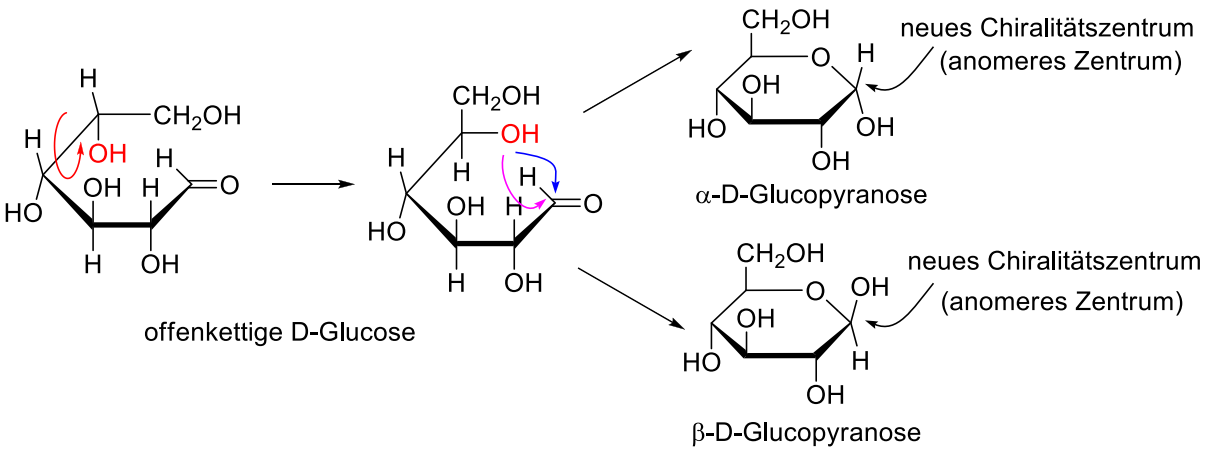


Kohlenhydrate/Zucker

Halbacetalbildung: Bei Zuckern als Polyhydroxycarbonylverbindungen erfolgt diese Halbacetalbildung sehr leicht, so dass diese nur in sehr geringen Anteilen in der offenkettigen Form vorliegen. Ob die Furanose oder Pyranose gebildet wird, hängt sehr stark vom jeweiligen Zucker und den Reaktionsbedingungen ab.

Bei Glucose ist die Pyranoseform in wässriger Lösung vorherrschend, die offenkettige Form tritt nur zu < 1% auf.

Haworth-Projektion



Bei der Halbacetalbildung entsteht aus der Carbonylgruppe ein neues Chiralitätszentrum. Dieses wird als anomeres Zentrum bezeichnet.

Es existieren 2 zusätzliche Diastereomere, die sich durch die Stellung der Hydroxygruppe an C-1 unterscheiden (die α/β-Anomere).

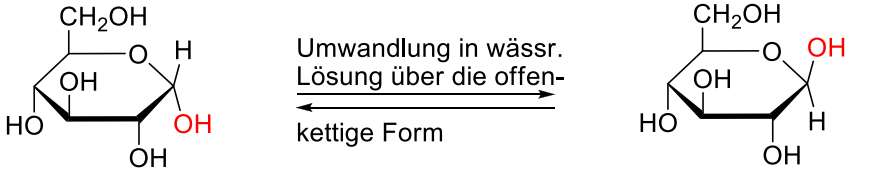
Kohlenhydrate/Zucker

Anomere: Die beiden bei der Halbacetalbildung entstandenen Diastereomere unterscheiden sich nur in der Position der Hydroxygruppe an C-1 (dem anomeren Zentrum). Diese speziellen Diastereomere werden auch Anomere genannt.

In der α-D-Glucopyranose steht die anomere Hydroxygruppe unterhalb der Ringebene (bzw. entgegengesetzt zur CH_2OH-Gruppe).

In der β-D-Glucopyranose steht die anomere Hydroxygruppe oberhalb der Ringebene (bzw. auf der gleichen Seite wie die CH_2OH-Gruppe).

Haworth-Projektion:



α-D-Glucopyranose

Drehwert: [α] = +113°
Schmelzp. = 147° (Zers.)

β-D-Glucopyranose

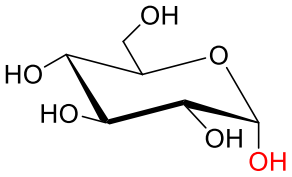
Drehwert: [α] = +19°
Schmelzp. = 150-155°

In wässriger Lösung stehen die beiden Anomeren im Gleichgewicht, wobei das Verhältnis α:β etwa 39% zu 60% beträgt. Die beiden Furanosen sind mit ca. 0,2% vertreten, die offenkettige Glucose zu 0,002%. Der Drehwert der Lösung im Gleichgewicht beträgt +52°.

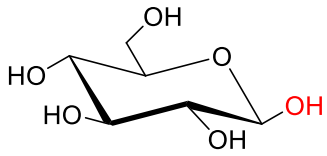
Kohlenhydrate/Zucker

Sesselkonformation von Glucose:

Die Haworth-Projektion gibt die reale räumliche Struktur der beiden D-Glucopyranosen nur unzureichend wieder. In der Darstellung in der Sesselkonformation nehmen alle Substituenten (abgesehen von der anomeren Hydroxygruppe) eine äquatoriale Position ein.



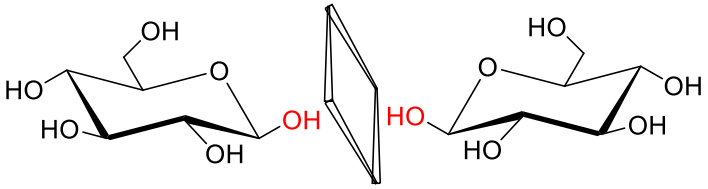
α-D-Glucopyranose



β-D-Glucopyranose

Das Sauerstoffatom im Ring wird vereinbarungsgemäß immer in die rechte obere Ecke gezeichnet.

Die Darstellung der L-Glucopyranosen erfolgt am einfachsten durch Zeichnen der Spiegelbilder (das Vertauschen der Substituenten an jedem C-Atom führt sehr leicht zu Fehlern).

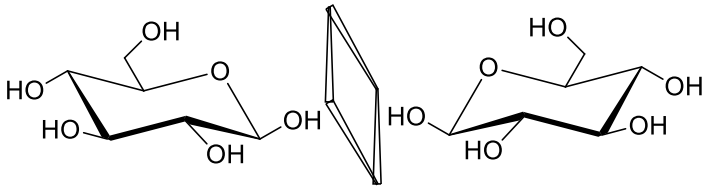


β-D-Glucopyranose β-L-Glucose

Kohlenhydrate/Zucker

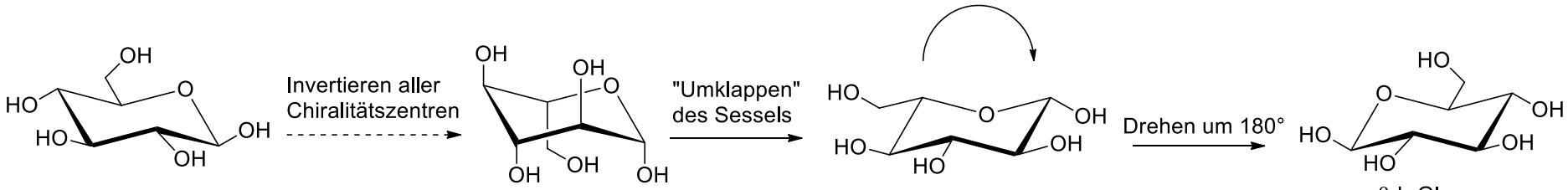
Rückblick: das Zeichnen von Enantiomeren:

1) Das Zeichnen des Spiegelbildes ist definitionsgemäß immer korrekt, führt aber oft zu spiegelverkehrten Strukturen, die sich schlecht mit dem „Ausgangsmolekül“ vergleichen lassen.



β-D-Glucopyranose β-L-Glucose

2) Die Konfiguration aller C* wird umgekehrt.



β-D-Glucopyranose

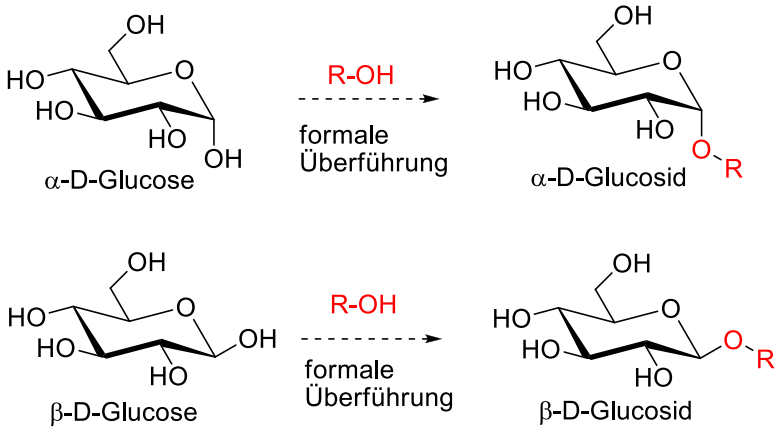
β-L-Glucopyranose
ungünstiges Konformer

β-L-Glucopyranose
günstiges Konformer

β-L-Glucose
entspricht dem oben gezeigten Molekül

Kohlenhydrate/Zucker

Glycoside: Die anomere Hydroxygruppe ist bei allen Zuckern durch eine erhöhte Reaktivität gekennzeichnet. Zucker lassen sich leicht durch Reaktionen an der anomeren Hydroxygruppe in das (Voll)Acetal überführen. Diese (Voll)Acetale werden allgemein Glycoside genannt, im Fall von Glucose Glucosid.



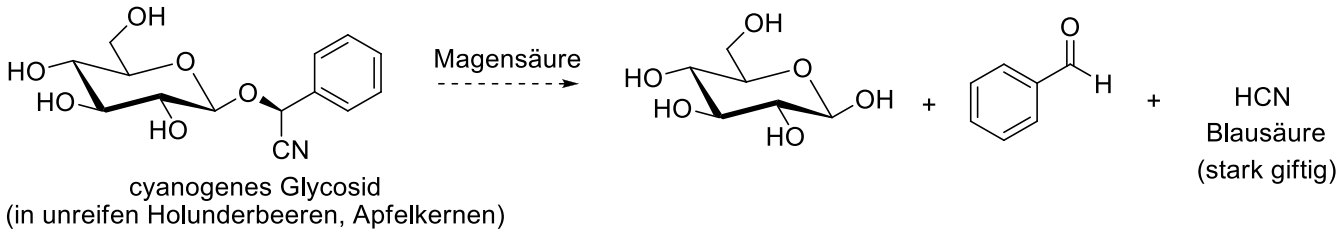
Liegt die anomere Hydroxygruppe nicht mehr frei vor, sondern als „Ether“ bzw. (Voll)Acetal, kann sich die Pyranoseform nicht mehr in die offenkettige Form umwandeln.

Während die Halbacetalform eines Zuckers mit der freien anomeren Hydroxygruppe noch das Reaktionsverhalten eines Aldehyds zeigt (z.B. Reduktion von Fehlingscher Lösung), so ist dieses Reaktionsverhalten in einem Glycosid nicht mehr vorhanden (der Aldehyd ist blockiert).

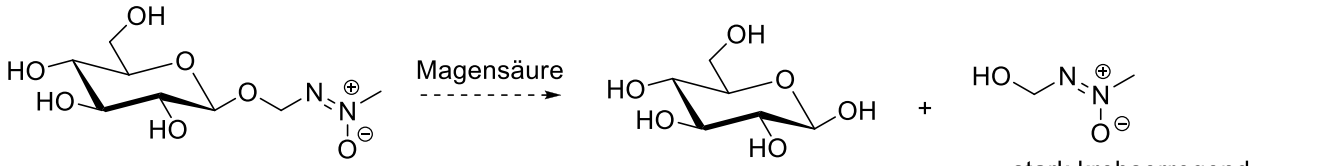
Kohlenhydrate/Zucker

Glycoside: Obwohl Glycoside entsprechend ihrer Natur als Acetale gegenüber Basen stabil sind, so erfolgt unter sauren Bedingungen rasch eine Spaltung des Acetals in den Zucker und den ehemals gebundenen Rest (das Aglycon R).

Einige Glycoside spalten im Sauren (z.B. im Magen) Reste ab, die für Menschen giftig sind. So spalten cyanogene Glycoside Blausäure ab → das Amygdalin in Bittermandeln.



cyanogenes Glycosid
(in unreifen Holunderbeeren, Apfelkernen)

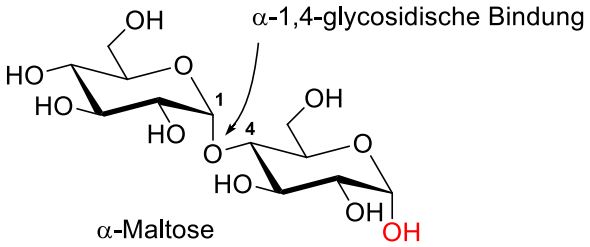


Cycasin
(in Palmfarn-Mehl)

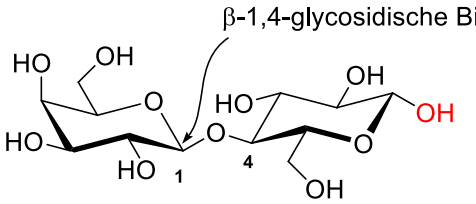
stark krebserregend
(Leberschäden, Neurotoxizität)

Kohlenhydrate/Zucker

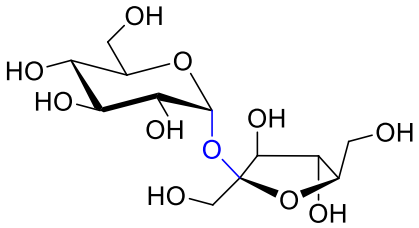
Disaccharide: In der Natur kommen oft Kohlenhydrate vor, in denen 2 Monosaccharide über eine oder 2 glycosidische Bindungen miteinander verknüpft sind.



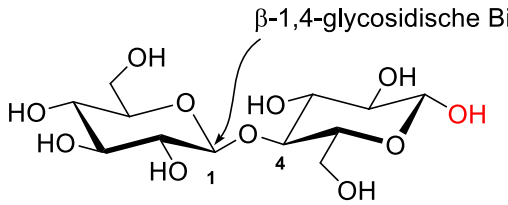
α-Maltose
α-D-Glucose + α-D-Glucose



β-Lactose
β-D-Galactose + β-D-Glucose



Saccharose (Tafelzucker)
α-D-Glucose + β-D-Fructose



β-Cellobiose
β-D-Glucose + β-D-Glucose

freie anomere OH-Gruppe

reduzierende Zucker

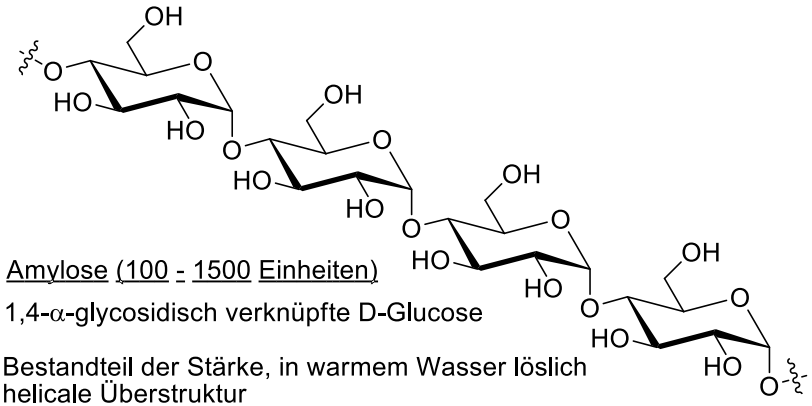
beide anomeren OH-Gruppen blockiert

nichtreduzierender Zucker

Solange in dem Disaccharid noch eine freie anomere OH-Gruppe vorliegt, wirkt es reduzierend. Saccharose ist ein Sonderfall, da hier beide anomere OH-Gruppen miteinander verknüpft sind. Saccharose ist nichtreduzierend.

Kohlenhydrate/Zucker

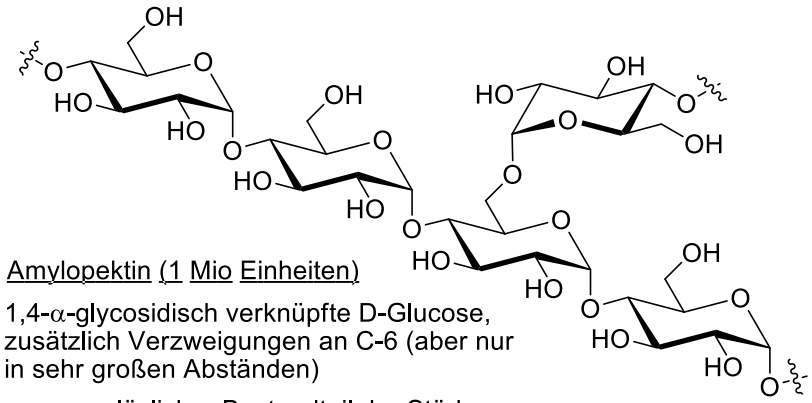
Polysaccharide: In der Natur kommen viele wichtige Polysaccharide vor, die am Aufbau der gesamten Biosphäre beteiligt sind.



Amylose (100 - 1500 Einheiten)

1,4-α-glycosidisch verknüpfte D-Glucose

Bestandteil der Stärke, in warmem Wasser löslich
helicale Überstruktur



Amylopektin (1 Mio Einheiten)

1,4-α-glycosidisch verknüpfte D-Glucose,
zusätzlich Verzweigungen an C-6 (aber nur
in sehr großen Abständen)

wasserunlöslicher Bestandteil der Stärke

Glycogen: "Zuckerspeicher" des menschlichen Organismus,
ähnliche Struktur wie Amylopektin, häufigere
1,6-Verzweigung (aller 12-18 Einheiten)

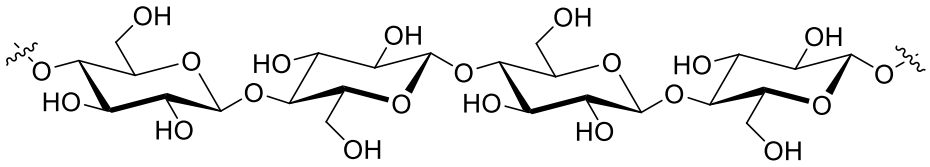
Die Hydrolyse der Stärke im Körper verläuft folgendermaßen:

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow[H_2O]{\text{Amylase}} C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow[H_2O]{\text{Maltase}} C_6H_{12}O_6$$

Stärke — Maltose — Glucose

Kohlenhydrate/Zucker

Polysaccharide:



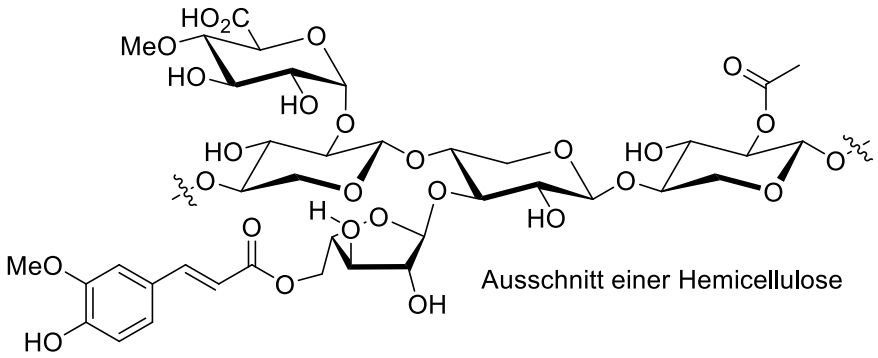
Cellulose (mindestens 1500 Einheiten)

1,4-β-glycosidisch verknüpfte D-Glucose, analog zu Cellobiose

langgestreckte Kettenstruktur, Zusammenhalt benachbarter Ketten durch Wasserstoffbrücken
⟶ Bündelung und Verdrillung der Ketten zu seilähnlichen Strukturen bzw. Fasern

Hauptfunktion in Pflanzen: Aufbau eines stabilden Grundgerüstes

Baumwolle enthält bis 95% Cellulose, Holz bis zu 50%.



Ausschnitt einer Hemicellulose

Hemicellulose: bedeutender Bestandteil pflanzlicher Zellwände (1/4 bis 1/3 des Pflanzengewichtes), stark variierende Anteile verschiedener Monosaccharide (hauptsächlich Pentosen)

Die Hauptaufgabe von Hemicellulosen liegt nicht in der Stabilisierung der Zellwände, sondern sie tragen dazu bei, dass die Zellwände flexibel bleiben (frühere Bez. Holzgummi).

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de